

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145962
 (43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.CI.
 C08F222/40
 C08F232/00
 C08K 5/00
 C08L 45/00
 G03F 7/039
 H01L 21/027

(21)Application number : 2000-349459

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
 MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
 CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.2000

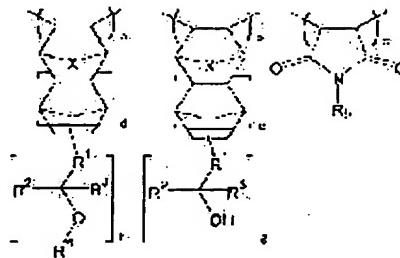
(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN
 WATANABE ATSUSHI
 HARADA YUJI
 KAWAI YOSHIO
 SASAKO MASARU
 ENDO MASATAKA
 KISHIMURA SHINJI
 OTANI MITSUTAKA
 MIYAZAWA SATORU
 TSUTSUMI KENTARO
 MAEDA KAZUHIKO

(54) POLYMER, RESIST MATERIAL AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material used for a method for forming a pattern, inducing high energy line and excellent in sensitivity, resolution and plasma etching resistance at ≤ 180 nm, especially ≤ 160 nm of wavelength.

SOLUTION: This polymer is characterized by including recurring units represented by the general formula (1) (wherein, R₁ is single bond or an alkylene group; R₂ and R₃ are each H atom, F atom, an alkyl group or fluorinated alkyl group; both or either of R₂ and R₃ contain one or more F atoms; R₄ is an acid labile group; R₅ is H atom or an alkyl group and may contain a hetero atom such as O, N or S; and X is a methylene group, ethylene group, O atom or S atom).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USP10)

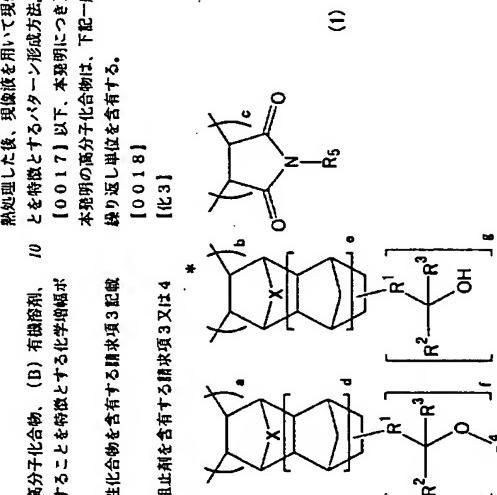
問題2：請求項1記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。
 <0、4、0、2≤c/(a+b+c)≤0、7である。
 る。dとeは0又は1、(t-s)は1又は2である。R¹は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又はくは環状のアルキル基であり、故素、環素など。
 ヘテリロ原子を含んでいてもよい。Xはメチレン基、エチレン基、ラムダ基又は橋頭原子である。)

*請求項6：更に、溶解向上剤を含有する請求項3、又は5記載のレジスト材料

請求項7：

(1) 請求項2乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 大いに加熱処理後、ナトマスクを介して波長100nm以上180nm以下又は1nm以上30nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で曝光する工程と、(3) 必要に応じて加熱

*ル基、2-メチル-2-アマンチル基が挙げられ、トリアルキルシリル基として具體的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルテトラーブチルシリル基が挙げられ、オキソアルキル基として具體的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサン-5-イル基等が挙げられる。日本は0~



三

*ル基、2-メチル-2-アマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具體的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-1-エトキシ-1-メチルシリル基等が挙げられ、オキソカルキル基として具体的には、3-オキソクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサン-5-イル基等が挙げられる。は0-6の整数である。

[0026] 式(3)において、R¹、R²は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソブロピル基、ノーブチル基、セオブチル基、1-エターブチル基、シクロヘンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ノーオクチル基等を例示できる。R³は炭素数1～18、好ましくは1～10の炭素原子等のヘテロ原子を有してしかも1価の炭化水素基を示し、直鎖状、環状のアルキル基、これら水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

[0026]
[化5] $\text{---CH}_2\text{---}\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{OH}$

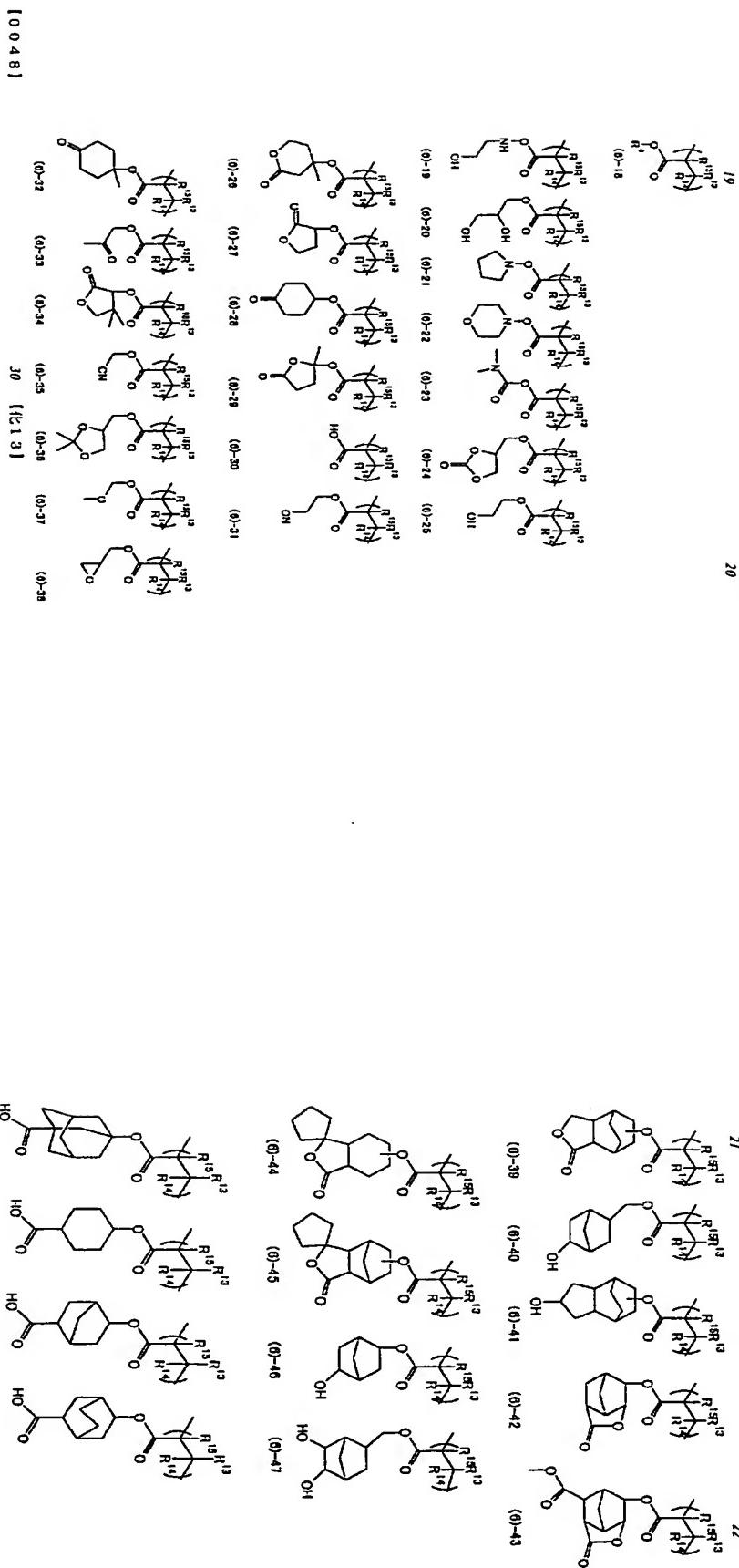
2-シクロヘキサカルボニル基、1-エチル
-2-シクロヘキサカルボニルメチル基、1-
エトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒ
ドロビラニルオキシカルボニルメチル基等が例示でき
る。

監視が入る
が例示できる
[00301]
【化6】

20

21

22



[0049] 式中R¹³は前述の通りの極性安定基、R¹⁴、R¹⁵は水素原子、フッ素原子、炭素原子を含む1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。

10050) ここで、上記着色性を向上させるための置換基を含むモノマー、ドライエーテング剤を向上させるためのモノマー、(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位等、式(1)以外の単位の含有割合は、0～30モル%、特に0～20モル%とすることができ、式(1)の単位は70～100モル%、特に80～100モル%とすることが好ましい。

[0051] また、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は2,000～20,000、特に3,000～10,000とすることが好ましい。

10052) 上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記単位を含むモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(あるいは上剤)を配合してもよい。

触媒の種類、開始の方法(光、熱、放電線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても実現される。本発明の高分子化合物の重合においては、AlBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

10053) 本発明のレジスト材料は特に化学増感型として有効に用いられ、とりわけ化学増感ポジ型として用いることが好ましい。

10054) この場合、本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて構成されるが、特に化学増感ポジ型レジスト材料は、(A)上記高分子化合物(ベース樹脂)、(B)有機酸剤、(C)酸発生剤を含有する。この場合、更に(D)発色性化合物、(E)溶解阻害剤、(F)溶解向

〔0066〕ここで、本実用で使用される（B）成分の有効溶剤としては、酸発生剤、ペース剝離剤、溶解阻害剤等が有効であるがいずれもよい。このうち、水溶性可溶剤としてでは、酢酸バニッシュ等が最も好適である。

24. 〔0067〕ここで、本実用で使用される（B）成分の有効溶剤としては、酸発生剤、ペース剝離剤、溶解阻害剤等が有効であるがいずれもよい。このうち、水溶性可溶剤としてでは、酢酸バニッシュ等が最も好適である。

25. テル、1, 1, 1-トリフルオロエーテル、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロブリベート、S-エチルトリフルオロアセテート、ヘキサフルオロキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロヘキサン等が挙げられ、これらの組合せを単純又は複数に混合して使用することができる。

26. テル基等が導入される。アリール基としてはフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-ト

(1) 0056] ここで、本規則で使用される (B) 成分のうち、1, 1, 1-トリフルオロエチルアセテート、エチル-3-(トリフルオロメチル) プチレート、エチルトリフルオロピリベート、S-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘタブフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘptaフルオロ-7-ジメチル-4, 4-オクタンジオノン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘptaフルオロベンゼン-2, 4-ジオノン、3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘptaフルオロ-2-ヘンダノール、3, 3, 4, 5, 5-ヘptaフルオロ-2-ペントノン、イソブリオロビリゴン、4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルバーフルオロドナノエート、メチルバーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルバーフルオロノナエート、メチルバーフルオロクタノエート、メチル-2, 3, 3-デトラフルオロプロピオネット、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルバーフルオロエスチルアセテート、1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサンジオノン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5-オクタフルオロ-1-ヘンダノール、1H, 1H, 2H-ヘパーフルオロ-1-デカノール、バーフルオロ(2, 6-ジメチル-3-ジオキサンアンオニック) 酸メチルエスチル、2H-ヘパーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサンノン、1H, 1H, 2H, 3H-ヘパーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 9H-ヘパーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H, 1H-ヘパーフルオロクタノール、2H-ヘptaフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ヘンダオキサオクタデカン、ペルオロトリフルオロアルミニン、ペルオロトリヘキシルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-ヘパーフルオロウジデカン-1, 2-ジオール、トルフルオロブタノール、1, 1, 1-トリフルオロオロニアノール、2, 5-ジフルオロアニソール、6, 9-トリオキサドカシ酸メチルエスチル、ペーパルオロトリペンチルアミン、ペルオロトリフルオロトリフルオロベンゼンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-ブロノール、2', 4'-ジフルオロブロピロフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルアセタール、トリフルオロアセトミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘptaフルオロブチレート、エチルヘptaフルオロブチルアセテート、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトエチルベンゼンジルフルオロメチルエチルアセテート、プロピレングリコールメチルエチルトリフルオロオキシエチルアセテート、トリフルオロブロピニルアルコールアセテート、エチルヘptaフルオロブロピノキート、エチルヘptaフルオロブロピノキート、エチル-4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4-トリフルオロブロトキート。

(2) 0057] なお、有機溶剤としては、酰性剤、ペース剤、滑潤剤、摩擦阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。この範囲を単独で又は2種以上を組合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

(3) 0058] (C) 成分の既発生剤としては、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等のケトン類、3-メトキシシクロヘキサン、3-メトキシシクロヘキサン-1、3-メトキシシクロヘキサン-1-エターテル等のアロカルボン酸類と、フルオロアルキル等のアルコール類、フルオロアルキル等のアルコールモノマー等が挙げられる。

(4) 0059] (R³¹)、M'K- (7) (但し、R³¹は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアルキル基を表し、M'はヨードニウム、スルホニウム等の有機性対向イオンを表し、bは2又は3である。)

(5) 0060] R³¹のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アマンダンチ*

(6) 0061] [化14] [0061]

(7) (但し、R³¹、R³²は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はヘロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はヘロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアルキル基を表す。)

(8) 0062] R³¹、R³² (但し、R³¹、R³²は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はヘロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はヘロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアルキル基を表す。)

(9) 0063] [化15] [0063]

(10) 0064] R³¹、R³² (但し、R³¹、R³²は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はヘロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はヘロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアルキル基を表す。)

(11) 0065] [化16] [0065]

(12) 0066] [化17] [0066]

(13) 0067] [化18] [0067]

(14) 0068] [化19] [0068]

(15) 0069] [化20] [0069]

(16) 0070] [化21] [0070]

(17) 0071] [化22] [0071]

(18) 0072] [化23] [0072]

(19) 0073] [化24] [0073]

(20) 0074] [化25] [0074]

(21) 0075] [化26] [0075]

(22) 0076] [化27] [0076]

(23) 0077] [化28] [0077]

(24) 0078] [化29] [0078]

(25) 0079] [化30] [0079]

(26) 0080] [化31] [0080]

(27) 0081] [化32] [0081]

(28) 0082] [化33] [0082]

(29) 0083] [化34] [0083]

(30) 0084] [化35] [0084]

(14)

* チル、1、1、1-トリフルオロエーテル、6-ジメチル-2、4-ヘキサンジオノンなどが挙げられ、これらの1種を単離して又は2種以上を組合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

[0.05.7] なお、有機酸浴の使用量は、全ベース価値100部(重量部、以下同じ)に対して100～5、000部、特に200部～300部が用いられる。

[0.05.8] (C) 成分の感度分析としては、下記一般式(7)のオニウム塩、式(8)のジアソミクロン導体、式(9)のオキシム導体、式(10)のケトスルホン導体、式(11)のアルカル基等が挙げられる。

(0.05.9) $(R^{\alpha})_n \cdot K^-$ (7)

(但し、 R^{α} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルカル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアルカル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- 是非汎性対向イオンを表し、 n は2又は3である。)

[0.05.10] (R¹)_nSO₂基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシングルロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、 $R^{\alpha}SO_2$ 基としてはアルカル基とし、 R^{β} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルカル基又はハロゲン化アルカリ基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアルカル基を表す。)

[0.06.1] R¹、R²のアルカル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基とし、トリフルオロメチル基、1、1-トリフルオロオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、o-メテキシフェニル基、エトキシフェニル基、R³⁴基とし、R³⁵は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルカル基、ハログレン化アルカル基、アリール基、ハロゲン化アリール基とし、R³⁶は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルカリエン基を表す。)

[0.06.4] R³¹、R³²、R³³は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルカル基又はハロゲン化アルカル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアルカル基を表す。また、R³⁴、R³⁵は互に結合して環状構造を形成してもよしく、環状構造を形成する場合、R³⁴基とR³⁵はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルカリエン基を表す。)

2
3

26
アルキル基としてはフェニル基、 R^1 、 R^2 、 R^3 としては、 R^1 、 R^2 、 R^3 で説明したものと同様である。なお、 R^1 、 R^2 、 R^3 のアルキレン基とエチレン基、プロピレン基、ブチレングリセリン基等が挙げられる。
具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホニアミド、トリフルオロメタンスルホニアミドニウム、 $P-O-CH_2-CH_2-O-P(O)(F)_2$ 等が挙げられる。

[0066] 敏感剤の配合量は、全ベース糊量の1%未満で、特に0.5~5%前後とするのが好ましく、0.2%前に満たないと露光時の硬化時間が長くなる、感度及び解像力が劣る場合があり、1.5%以上になると露光時間が低下し、解像力が劣る場合がある。

[0067] 本発明のレジスト材料には、更に遮光剤、溶剤、溶媒遮止剤、溶解向上剤を添加することがで

ン、ビス (オ-トルエン-スルホニル) ジアソメタン、
ス (ジクロヘキシルスルホニル) ジアソメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアソメタン、ビス (テルフルオロニル) ジアソメタン、ビス (オ-ブロピルスルホニル) ジアソメタン、ビス (n-ブロピルスルホニル) ジアソメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアソメタン、ビス (1-エチルスルホニル) ジアソメタン等のジアソメタン誘導体、ビス (オ-トルエンスルホニル) -α-ジメチルグリオキシム、
ス -オ- (n-ブタノンスルホニル) -α-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記殺卵剠は1種を単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。オニウム塩は均向上効果に優れ、ジアソメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在抵抗強効性に優れるが、両者を組み合すことにより、プロファイルの協調性を行なうことができる。

アミン、シクロヘンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、ドミン、オクチルアミン、ノニルアミン、シナフチルアミン、トリノニルアミン、オクタノアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンジアミン等が例示され、第二級の脂肪族アミンとして、メチルアルミニン、ジエチルアミン、ジエトロブリジング、ジイソプロピルアミン、ジエーピーフロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジエーピーブチルアミン、ジベンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘキサブチルアミン、ジオクタアルアミン、ジニールアミン、ジデシルアミン、N,N-ジデシルアミン、ジセチルアミン、トリエチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレングリミン、N,N-ジメチルテトラエチレンヘンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリヒーパロビゼル可能

トキシエトキシ) フェニル 古毒酸tert-ブチル

[0086] 本発明のレジスト材料には、ベース樹脂と

る。図3. 0. 1~5%、好適しくは2~

ムラ、その復活

あるいは4元共聚合体、テトラシクロデセン誘導体、マレイミド交換合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共聚合体、あるいはポリノルボルネン及びメタセシス環状共合体から選択される1種あるいは

は2種以上の高分子化合物をブレンドすることが可能である。
100871 木質のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として吸水性を向上させるために開発されて

いる界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。
〔例〕活性剤としてナノオイの100gに対して、
ナトリウム性ソーダ水素化物の10gを添加する。

ものが好ましく、パーフルオロアルキルボリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシリ

キサン系化合物等が導入される。例えはフローラード「F
C-430J」、「FC-431J」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141J」、「S-145J」、「S-381J」、「S-383J」(いずれも旭

硝子(株)製、ユニダイイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(レザルホーリング)、
30 (株)製、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-174」

7) 大日本インキ工業(株)、「X-7-0-0-9
2J」、(X-7-0-0-9-3) (いずれも信濃化学工業
(株)製) 等を擧げることができる。好みとしては、フロ

〔X-70-093〕(信越化学工業(株)製)が推進される。

〔0089〕本発明のパターン形成方法においては、公

40 知のリソグラフィー技術を採用して行うことができる。
例えばシリコンウェーブの基板上にスピンドルコートイング等の手法で膜厚が0.01~0.5μmとなるように成り、これをホットプレート上で60~200°C、1

高吸水率の樹脂、ヒドロキシン基含有化合物やヒドロキシンの側鎖などが知られており、その他としてアミン、アミド、シラノール、イミド、スルホン酸など水溶性置換基を含有した化合物又は樹脂も使用できる。溶媒阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好みしくは15部以下である。20部より多いとノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

る。更に、0. 1~5%、乃至は2~3%のアトラメテルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、ハドル法(puddle)法、スプレー(spray)法のいずれかにより現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本組成物は、特に高エネルギー線の中でも193 nmのArFより短波長の157 nmの

1.4 nmKBr, 1.34 nmKCl, 1.26 nmのArなど)のエキシマーレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターン

を得ることができない場合がある。

[1090] 木脂の効果、木脂のパターン形成方法に用いられるレジスト材料は、高エネルギー線に曝露し、180 nm

- 1-オール(37°、28°)を仕込み、180°Cで24時間焼成した。反応混合物を減圧蒸留し、18、9 gの6-(2ヒドロキシ-2-トリフォルオロメチル)エチル-2-ノルボルネン(モノマー-5)を得た(純度97% -

板に対して垂直なバーナーを容易に形成でき、このため組合 S-1 製造用の微細バーナー形状形成方法として効果である。

[実施例] 以下、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

[0092] [合成例1] 5-(2-(1*エトキシ*-2-トリフルオロメチル)エチル-2-ノル

13.2g	1,1-ビス[トリフルオロメチル]エチル-2-ノルボルネン(モノマー-1)の合成 200mLのオートクレーブにジシクロヘキサンジエン	10	セカルボニルオキシ-2,2-ビペストリフルオロメチルエチル-2-ノルボルネン(モノマー-6)の合成 合成例3と同様の手順で合成したモノマー-5の2.0gを性質よく脱水した後、無水THF 80gに溶解させた。
1.1g	1,1-ビス[トリフルオロメチル]エチル-2-ノルボルネン(モノマー-6)の合成 性質よく脱水した後、無水THF 80gに溶解させた。	10	メタシヌルボン酸-2,2,6を添加後、系中にエチルビ

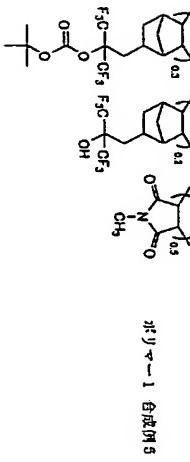
を得た(沸点 84-88°C/3.33 kPa)。構造の同定はマススペクトル、¹H-NMR、¹³C-NMR、IRによって行つた。

ter- β -ブチル-16, 48を蒸発し、40℃で1時間攪拌した。反応系より溶媒を減圧留出した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、24. 9 gのモノマー-1を得た(収率92%)。得られた化合物は300mLのフラスコにモノマー-1を10. 1g、モノマー-1を5. 0g、メタルレイミド(30/20/50)の共合(ボリマー-1)を3. 0gと加え、室温で12時間攪拌した。[台糖]セノマー-1/ γ -ヘキサメチルジシラン/水(10/98)を用いて、モノマー-1の構造を確認した。

物の同定はマススペクトル、 $^{11}\text{B-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、R、IRによって行った。
 [合成分別] 5 - [2 - (1' - エトキシエチル) - 2 - ビストリフルオロメチル] エチル
 蔗糖ブローを3回回り返した。室温まで昇温後、貯蔵

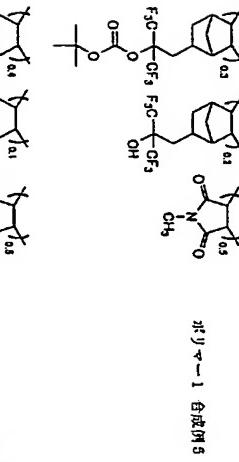
2-ノルボルネン(モノマー-3)の合成	2-ノルボルネン(モノマー-3)の合成
各成例1と同様の手法で合成したモノマー-2の2.0 gを	各成例1と同様の手法で合成したモノマー-2の2.0 gを
注水探く脱氷した後、熱水-THF 8.0 gに溶解させた。	注水探く脱氷した後、熱水-THF 8.0 gに溶解させた。
メタンスルホン酸0.2.8 gを添加後、系中にエチルビ	メタンスルホン酸0.2.8 gを添加後、系中にエチルビ
30 冷られた白色固体を過濾後、6.0 ℃で減圧乾燥し、白色	30 冷られた白色固体を過濾後、6.0 ℃で減圧乾燥し、白色
物質としてアソビス(ジメチルヘロニトリル)を0.8 g 6 g加え、6.0 ℃まで昇温後、1.5時間反応させた。この 反応溶液を、イソプロピルアルコール6.0 gに析出させ、	物質としてアソビス(ジメチルヘロニトリル)を0.8 g 6 g加え、6.0 ℃まで昇温後、1.5時間反応させた。この 反応溶液を、イソプロピルアルコール6.0 gに析出させ、
31 得られた白色固体を過濾後、6.0 ℃で減圧乾燥し、白色	31 得られた白色固体を過濾後、6.0 ℃で減圧乾燥し、白色

(23)



ポリマー-1 合成例5

(24)



ポリマー-2 合成例6

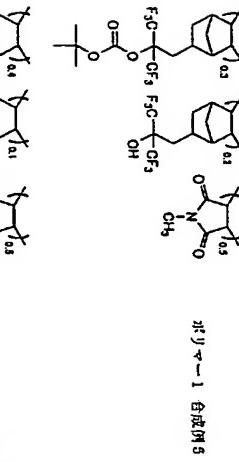
(25)

	透過率280nm(%)	透過率193nm(%)	透過率187nm(%)
g'1~1	87	85	43
g'1~2	88	68	48
g'1~3	87	70	38
g'1~4	86	68	43
g'1~5	86	69	39
g'1~6	86	20	16

[表1] UV 200 S) を用いて 248 nm, 193 nm, 157 nm における透過率を測定した。結果を表1に示す。*

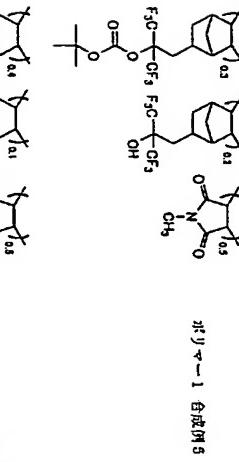
* [表1]

(26)



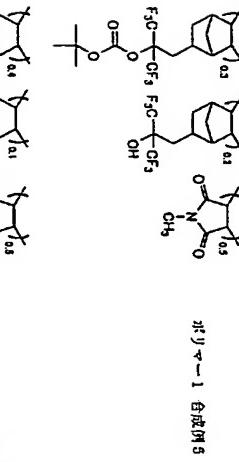
ポリマー-3 合成例7

(27)



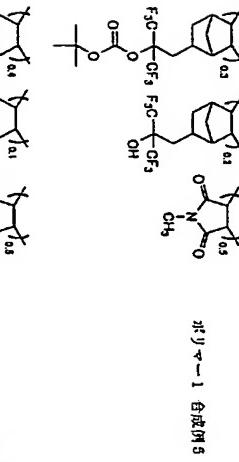
ポリマー-4 合成例8

(28)



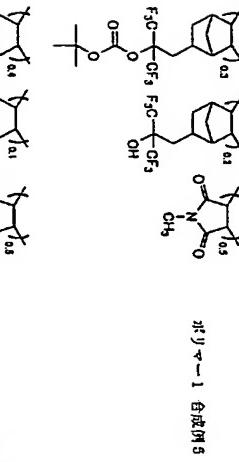
ポリマー-5 合成例9

(29)



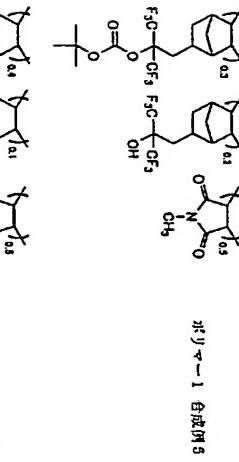
ポリマー-6 合成例10

(30)



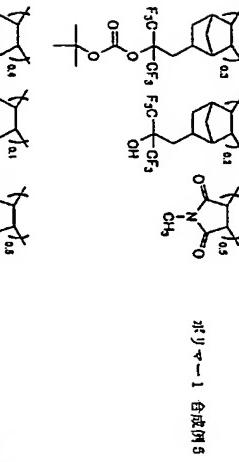
ポリマー-7 合成例11

(31)



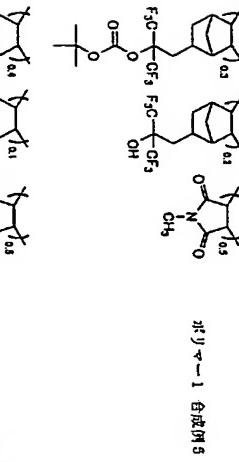
ポリマー-8 合成例12

(32)



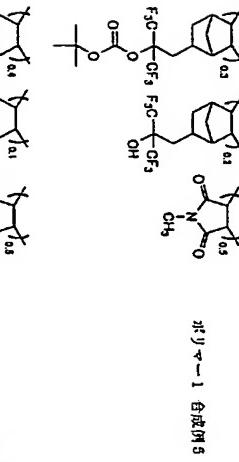
ポリマー-9 合成例13

(33)



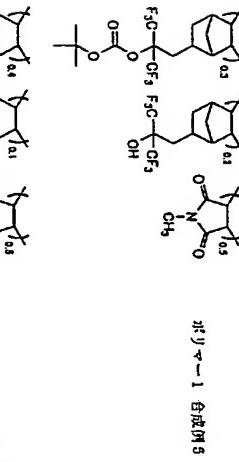
ポリマー-10 合成例14

(34)



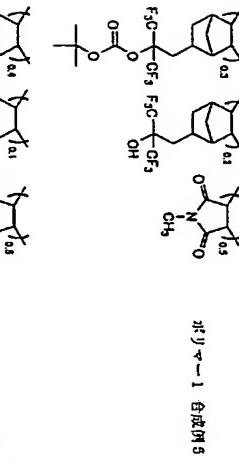
ポリマー-11 合成例15

(35)



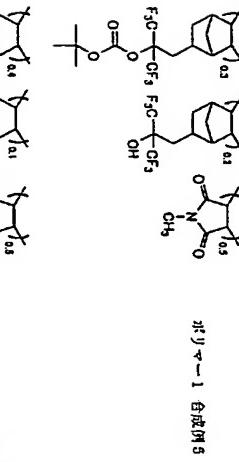
ポリマー-12 合成例16

(36)



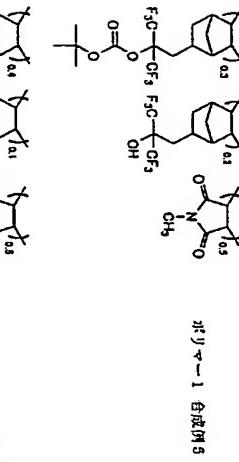
ポリマー-13 合成例17

(37)



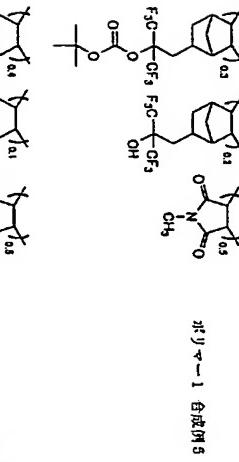
ポリマー-14 合成例18

(38)



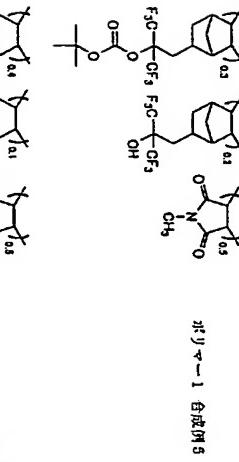
ポリマー-15 合成例19

(39)



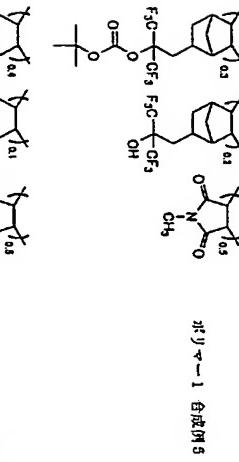
ポリマー-16 合成例20

(40)



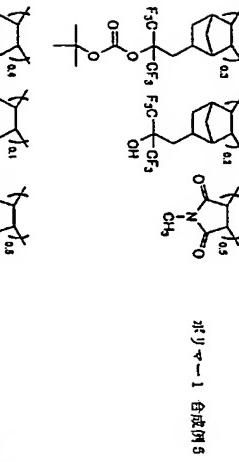
ポリマー-17 合成例21

(41)



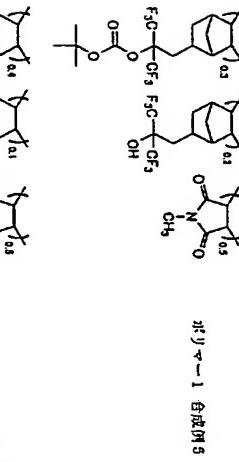
ポリマー-18 合成例22

(42)



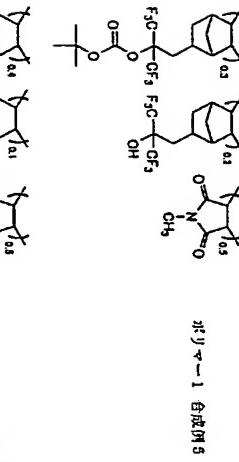
ポリマー-19 合成例23

(43)



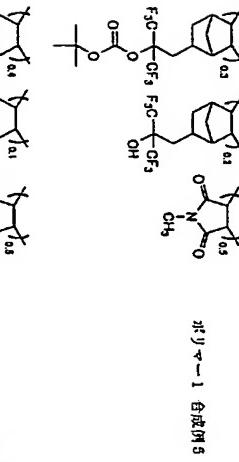
ポリマー-20 合成例24

(44)



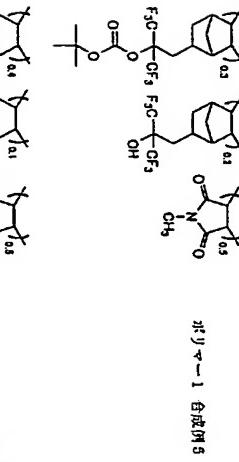
ポリマー-21 合成例25

(45)



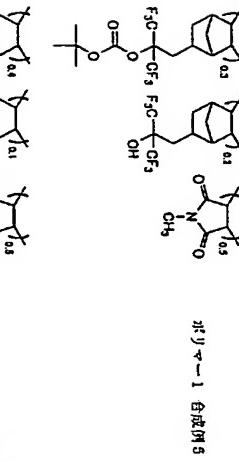
ポリマー-22 合成例26

(46)



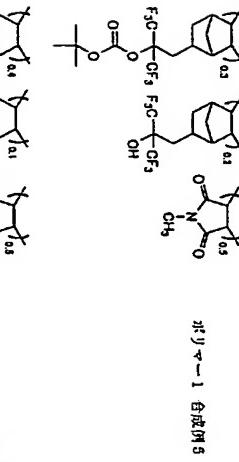
ポリマー-23 合成例27

(47)



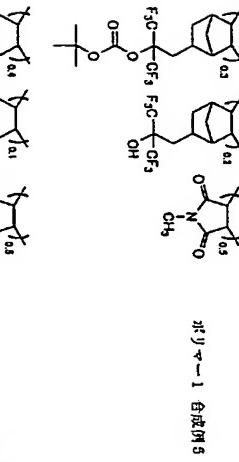
ポリマー-24 合成例28

(48)



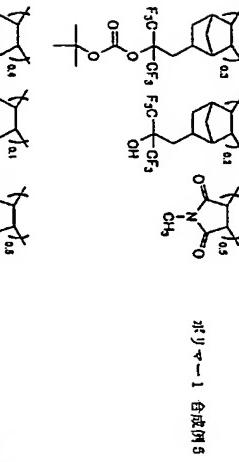
ポリマー-25 合成例29

(49)



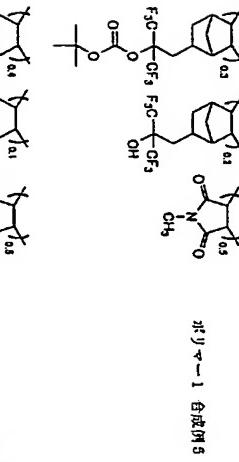
ポリマー-26 合成例30

(50)



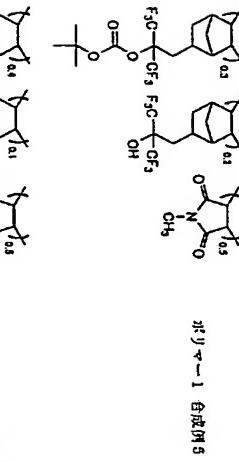
ポリマー-27 合成例31

(51)



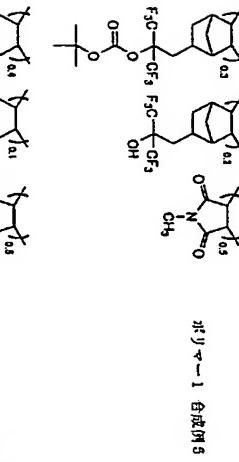
ポリマー-28 合成例32

(52)



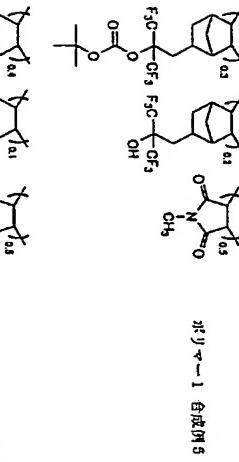
ポリマー-29 合成例33

(53)



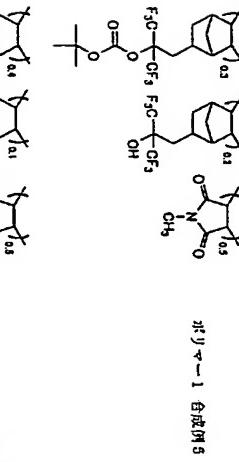
ポリマー-30 合成例34

(54)



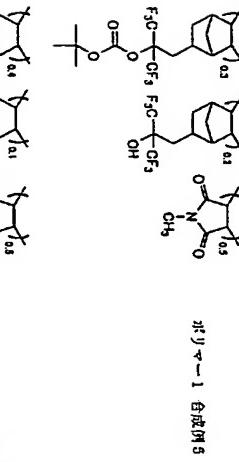
ポリマー-31 合成例35

(55)



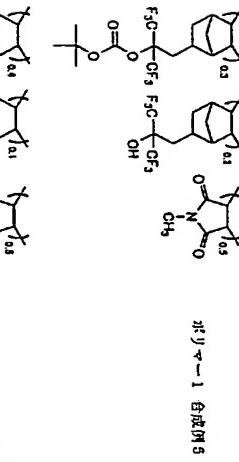
ポリマー-32 合成例36

(56)



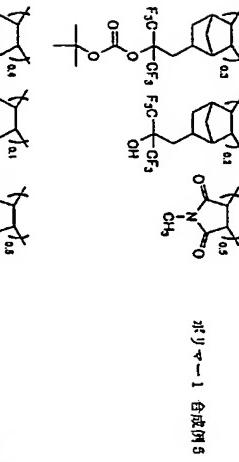
ポリマー-33 合成例37

(57)



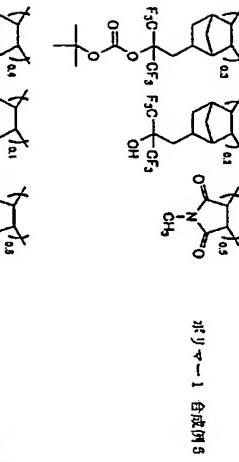
ポリマー-34 合成例38

(58)



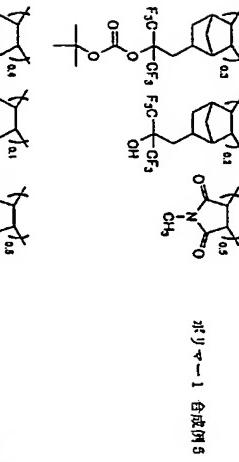
ポリマー-35 合成例39

(59)



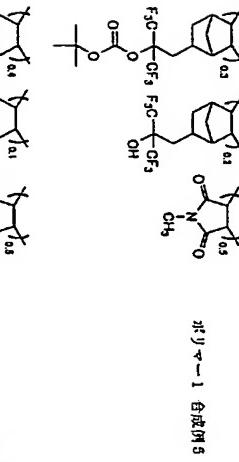
ポリマー-36 合成例40

(60)



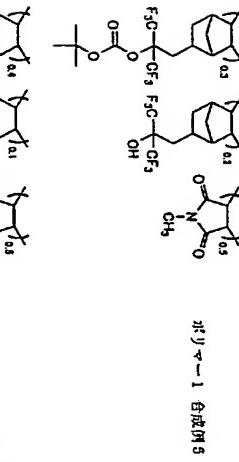
ポリマー-37 合成例41

(61)



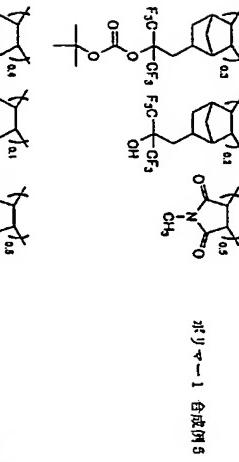
ポリマー-38 合成例42

(62)



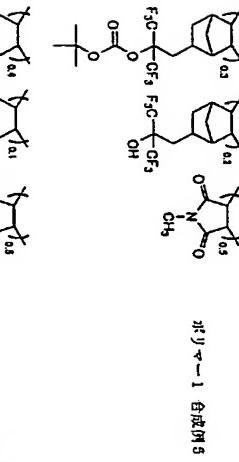
ポリマー-39 合成例43

(63)



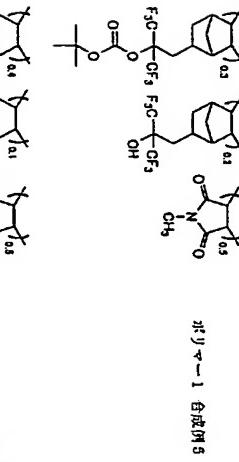
ポリマー-40 合成例44

(64)



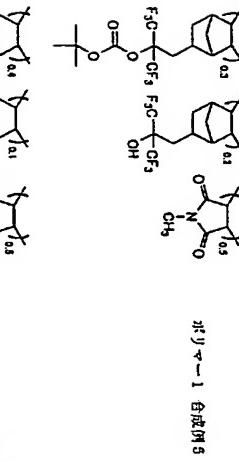
ポリマー-41 合成例45

(65)



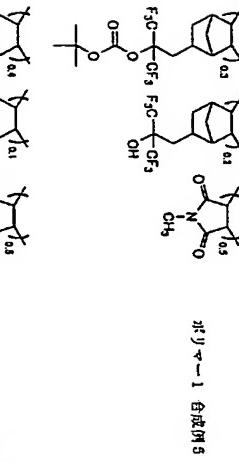
ポリマー-42 合成例46

(66)



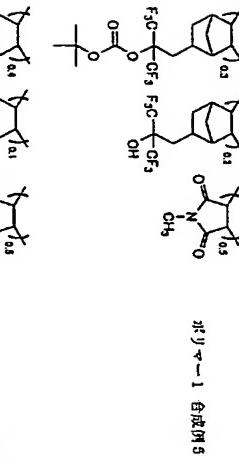
ポリマー-43 合成例47

(67)



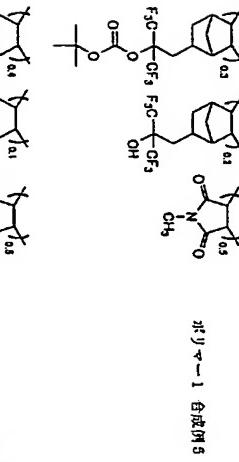
ポリマー-44 合成例48

(68)



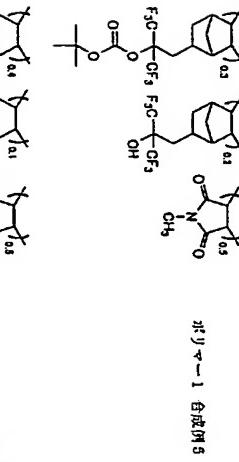
ポリマー-45 合成例49

(69)



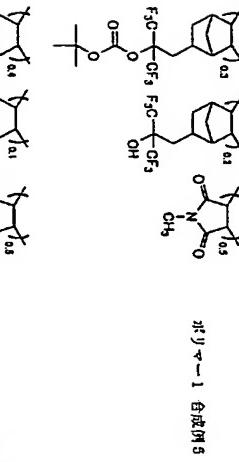
ポリマー-46 合成例50

(70)



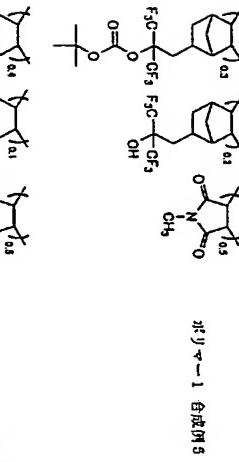
ポリマー-47 合成例51

(71)



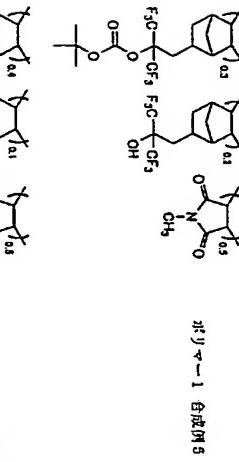
ポリマー-48 合成例52

(72)



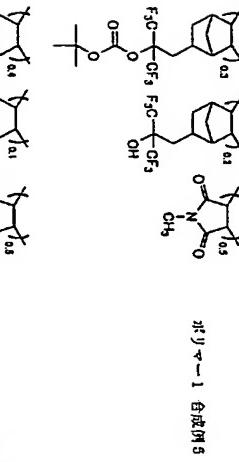
ポリマー-49 合成例53

(73)



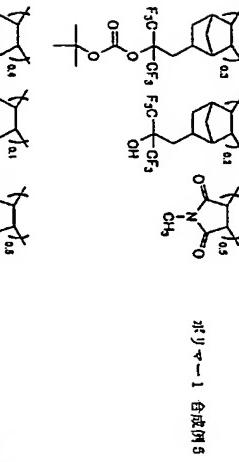
ポリマー-50 合成例54

(74)



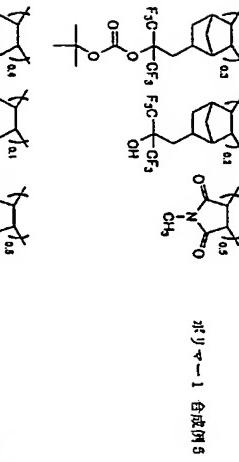
ポリマー-51 合成例55

(75)



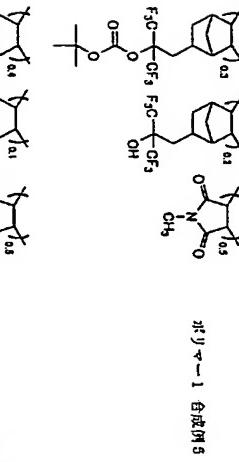
ポリマー-52 合成例56

(76)



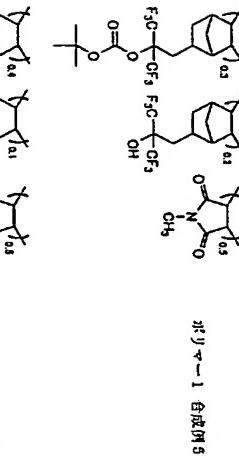
ポリマー-53 合成例57

(77)



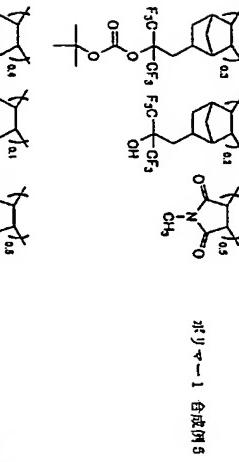
ポリマー-54 合成例58

(78)



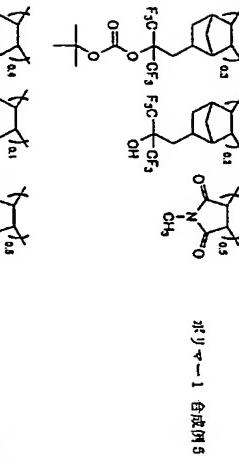
ポリマー-55 合成例59

(79)



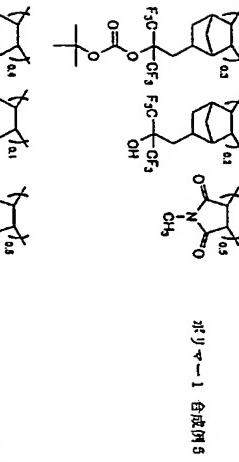
ポリマー-56 合成例60

(80)



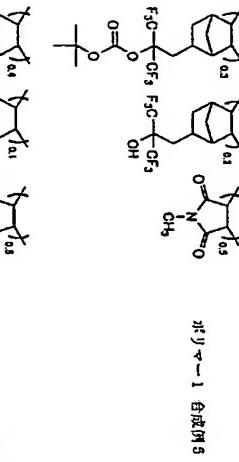
ポリマー-57 合成例61

(81)



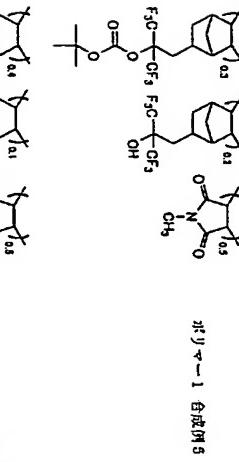
ポリマー-58 合成例62

(82)



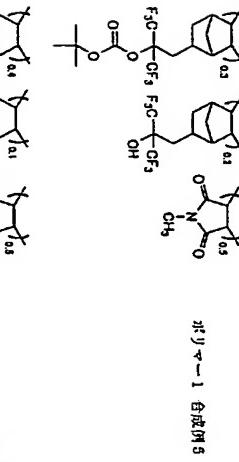
ポリマー-59 合成例63

(83)



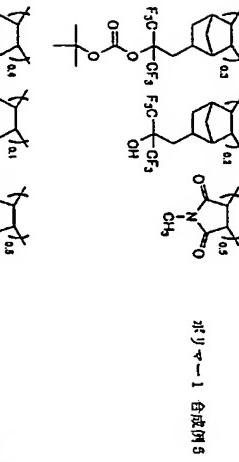
ポリマー-60 合成例64

(84)



ポリマー-61 合成例65

(85)



ポリマー-62 合成例66

(86)

δ^3	成膜活性 (重量%)	活性 化合物 (重量%)	活性 化合物 (重量%)	活性 化合物 (重量%)	活性 化合物 (重量%)
$\delta^3 \geq -1$ (100)	PAG1 (2)	177.447v (0.1)	POM1A (2100)	-	30
$\delta^3 \geq -2$ (100)	PAG1 (2)	177.447v (0.1)	POM1A (2100)	-	20
$\delta^3 \geq -3$ (100)	PAG1 (2)	177.447v (0.1)	POM1A (2100)	-	24
$\delta^3 \geq -4$ (100)	PAG1 (2)	177.447v (0.1)	POM1A (2100)	-	28
$\delta^3 \geq -5$ (100)	PAG1 (2)	177.447v (0.1)	POM1A (2100)	-	29
$\delta^3 \geq -1$ (100)	PAG1 (2)	177.447v (0.1)	POM1A (2100)	-	27
$\delta^3 \geq -1$ (100)	PAG1 (2)	177.447v (0.1)	POM1A (2100)	-	16
$\delta^3 \geq -1$ (100)	PAG1 (2)	177.447v (0.1)	POM1A (2100)	POM (2100)	28
$\delta^3 \geq -1$ (100)	PAG1 (2)	177.447v (0.1)	POM1A (2100)	POM (2100)	20
$\delta^3 \geq -6$ (100)	PAG1 (2)	177.447v (0.1)	POM1A (2100)	-	70

[01 1 2 2]	表1～3の結果より、本研究の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F ₁ エキシマーレーザーにおいて高濃度でコントラスト（高）を満たし、エッチング後の露型部が小さく、型にエッチング後の露型部有していることがわかった。	ネスが小さいことより、緩れた耐ドライエッティング性を有していることがわかった。	10 [1 2 3]
[01 1 2 3]	化19		30

王氏正集

1-3) [手数料正1] 【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0020
エチルシクロベンチル基、2-(2-メチル)アダマント基、2-(2-エチル)アダマント基、1-(1-アミノ基等を導げることができ、また(4)-1-(4)-1-6を導げることができ、
(4)-1-6を導げることができ、

[事綱補正 3]

【船主对客營煩若】易船書

[真正的伟人]

【補正內容】

[0045] 本発明ラジカル

卷之二十一

いててもよい。Xはメチレン基、エチレン基、触媒原子又は痕跡原子である。
【手数料並正】
【総対象登録名】明細書
【補正登録項目名】0033
【補正方法】要更
【補正内容】
0033式(4)に示される三級アルキル基として
は、tert-ブチル基、トリエチルカルバゼン、1-
エチル-2-メチル-3-ブチノン基等である。
【手数料並正】
【総対象登録名】明細書
【補正登録項目名】0033
【補正方法】要更
【補正内容】
0033式(4)に示される三級アルキル基として
は、tert-ブチル基、トリエチルカルバゼン、1-

フロントページの続き

(5) Int. Cl. ¹ H 01 L 21/02?	黙示記号 H 01 L 21/30	F 1 5 0 2 R -72-1' (参考)
(72) 発明者 松山 和 新潟県中頃郡朝日町大字西脇島28-1 信越化学工業株式会社成技術研究所内	(72) 発明者 宮澤 勉 埼玉県川越市今福中台2005番地 セントラル電子株式会社化学研究所内	(72) 発明者 堀 雄太郎 ルネス株式会社化成技術研究所内
(72) 発明者 池辺 博 新潟県中頃郡朝日町大字西脇島28-1 信越化学工業株式会社成技術研究所内	(72) 発明者 田中 一彦 東京都千代田区神田駿河町3丁目7番地1 セントラル電子株式会社社内	(72) 発明者 田中 一彦 ルネス株式会社化成技術研究所内
(72) 発明者 田中 義夫 新潟県中頃郡朝日町大字西脇島28-1 信越化学工業株式会社成技術研究所内	F ターム(参考) 2H025 A09 AB16 AC04 AD03 BE00 BE01 BE00 BF11 BG00 CB45 CG20 FA17 4J002 BH021 BK001 EB007 EB066 EB116 EC036 EB006 ED036 EE036 EH028 EB046 EX038 EJ056 EH029 EW139 E0017 ER007 EV237 EV247 EV297 FD207 FB208 F0310 GP03 4J100 AR090 AR09 AR110 AR11R BA22R BB180 BB18B BC03B BC04R BC09R BC09 BC12R BC22R BC23R BC53R CA04 CA05 JA38	(72) 発明者 田中 一彦 東京都千代田区神田駿河町3丁目7番地1 セントラル電子株式会社社内
(72) 発明者 佐子 朋 大阪府高槻市御厨町1番1号		
(72) 発明者 渡邉 改季 大阪府高槻市御厨町1番1号		
(72) 発明者 仲村 漢治 大阪府高槻市御厨町1番1号		
(72) 発明者 大谷 充孝 埼玉県川越市今福中台2805番地 ルネス株式会社化成研究所内		